

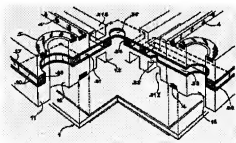
Bipolar plate for a fuel cell comprises two metallic plates separated by segments and having recesses for the production of a composite conducting body in a single molding operation

Publication number: FR2810795
Publication date: 2001-12-28
Inventor: CHAIX JEAN EDMOND
Applicant: TECHNICATOME SOC TECH POUR L E (FR)
Classification:
- International: H01M8/02; H01M8/02; (IPC1-7): H01M8/24; H01M8/04
- European: H01M8/02C; H01M8/02D2
Application number: FR20000008250 20000627
Priority number(s): FR20000008250 20000627

Report a data error here

Abstract of FR2810795

Bipolar plate comprises a framework of two metallic plates (30) separated by segments (32, 34, 35) between which flows a cooling fluid. Fuel and oxidant collectors supply, via channels (33), the circulation channels (21) of a composite conducting body (20). Recesses are provided in the metallic plates for production of the body (20) in a single operation by molding. Preferred Features: The body (20) comprises two layers on both sides of the framework except at the edge. At least one fuel or oxidant circulation channel (21S, 21I) is formed on each free surface of the body. A frame (11) of thermoplastic dielectric material is located on both sides of the framework and around the body (20). Collector recesses (15, 16) are provided at the periphery of the metal plates and the frame (11) for forming fuel and oxidant collectors. Supply channels (33) located between the plates connect the collector recesses (15, 16) to the circulation channels (21S, 21I). An independent claim is given for a process for fabrication of a bipolar plate, involving assembling the metallic plates (30) and the separating segments (32, 34, 35) by means of an adhesive, molding the body (20) around the framework using molding recesses (36) in the metallic plates (30), and injection of the frame made of thermoplastic dielectric material, together with simultaneous injection of the silicone joints (4, 5) on the surface of the frame (11).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.06.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.12.01 Bulletin 01/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : **TECHNITATOME SOCIÉTÉ TECHNI-
QUE POUR L'ÉNERGIE ATOMIQUE Société anonyme**
— FR.

72 Inventeur(s) : CHAIX JEAN EDMOND.

73 Titulaire(s) :

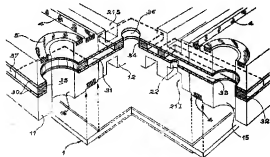
74 Mandataire(s) : BREVATOME.

54 **PLAQUE BIPOLAIRE A DEUX PLAQUES METALLIQUES POUR PILE A COMBUSTIBLE ET SON PROCEDE DE FABRICATION.**

57 La plaque bipolaire est relativement légère et est de fabrication rapide et simple.

Elle est constituée d'un squelette de deux plaques métalliques (30) espacées par des plots (34, 35) entre lesquelles circule un fluide de réfrigération. Les collecteurs de carburant et de comburant alimentent, par l'intermédiaire de canaux d'alimentation (33), les canaux de circulation (211) d'un corps (20) en composite conducteur. Ce dernier est moulé en une seule fois, des trous étant prévus dans les plaques métalliques (30) pour réaliser le moulage en une seule opération.

Application aux piles à combustible.



PLAQUE BIPOLAIRE A DEUX PLAQUES METALLIQUES
POUR PILE A COMBUSTIBLE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION

DESCRIPTION

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne le domaine des piles à combustible constituées d'un empilement d'un grand
10 nombre d'éléments de base, comprenant chacun deux plaques polaires par lesquelles le comburant et le combustible sont acheminés vers une membrane séparatrice placée entre les deux plaques polaires.

Ce type de piles à combustible peut trouver
15 son application dans les véhicules électriques faisant actuellement l'objet de nombreuses études de développement, en particulier les véhicules urbains de transport en commun de surface, tels que les autobus, les tramways et autres trolleybus. De nombreuses autres
20 applications sont possibles, notamment sur des installations fixes, telles que les systèmes stationnaires de production d'électricité, comme ceux utilisés dans les hôpitaux ou autres bâtiments de service où l'éventualité d'une interruption
25 d'alimentation en électricité doit être exclue.

Art antérieur et problème posé

De nombreuses piles à combustible sont
30 constituées d'une succession d'éléments de base comprenant eux-mêmes deux électrodes, dont une anode et

une cathode, auxquelles sont apportés continûment un comburant et un combustible, qui restent séparés par une membrane échangeuse d'ions faisant office d'électrolyte. La membrane échangeuse d'ions peut être
5 formée d'un électrolyte solide polymère et sépare le compartiment de l'anode, où se produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène, du compartiment de la cathode, où le comburant, tel que l'oxygène de l'air, est réduit. Deux réactions simultanées se produisent
10 donc à ce niveau, l'oxydation du combustible à l'anode et la réduction du comburant à la cathode. Ces deux réactions s'accompagnent de l'établissement d'une différence de potentiel entre les deux électrodes.

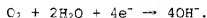
Lorsque le comburant est de l'oxygène, par
15 exemple sous la forme d'air, et le carburant est de l'hydrogène pur gazeux, les ions H^+ et O^- se combinent et produisent de l'électricité sous la forme de cette différence de potentiels. La réaction peut se détailler de la façon suivante à l'anode :

20



La réaction à la cathode s'explique par la
formule suivante :

25



Chaque élément de base d'un empilement
d'une pile à combustible est constitué d'un ensemble
30 central comprenant donc la membrane, prise en sandwich

entre les deux électrodes, cet ensemble étant lui-même placé entre deux flasques, appelées « plaques polaires ». Ces dernières ont plusieurs fonctions.

La première de ces fonctions est d'amener
5 au contact de l'ensemble réunissant la membrane et les électrodes, d'un côté le carburant, par exemple de l'hydrogène, et de l'autre côté le comburant, par exemple de l'air contenant de l'oxygène. Pour se faire, un canal est prévu sur toute la face des plaques
10 polaires en contact avec la membrane. Chaque canal possède une entrée par laquelle pénètre le comburant ou le carburant, par exemple sous la forme gazeuse sèche ou humide, et une sortie par laquelle sont évacués les gaz neutres. L'eau générée par la réaction
15 d'oxydoréduction dans le côté air et l'humidité résiduelle de l'hydrogène de son côté. Bien entendu, les deux circuits doivent être parfaitement étanches l'un par rapport à l'autre et chacun vis-à-vis de l'extérieur.

20 La deuxième fonction des plaques polaires est de collecter les électrons produits par la réaction d'oxydoréduction.

La troisième fonction de ces plaques polaires est d'assurer l'évacuation des calories
25 produites conjointement avec les électrons lors de cette réaction d'hydroréduction.

En conséquence, ces plaques polaires sont donc nécessairement, d'une part, conductrices de l'électricité et, d'autre part, insensibles, du point
30 de vue de la corrosion, au comburant et au carburant, c'est-à-dire à l'oxygène de l'air et à l'hydrogène.

Elles peuvent donc être réalisées en carbone, en matière plastique, chargé, en alliage inoxydable, tel que l'acier inoxydable, austéno-ferritique, austénitique, en alliage chrome-nickel, en aluminium
5 revêtu de chrome, etc.

D'autre part, dans le cadre des piles à combustible constituées d'un empilement d'éléments de base. Les plaques polaires assurent également une fonction collective pour tout l'empilement, tel que la
10 constitution des collecteurs d'alimentation en carburant et en comburant, et la fonction d'échange thermique, permettant ainsi la réfrigération de la pile constituée de l'empilement. Les plaques polaires sont donc de forme complexe et souvent de deux types
15 différents, un pour chaque côté de l'élément de base.

Dans le cadre de la construction de piles à combustible, pour réduire le coût de production, il existe un besoin de limiter les étapes de fabrication des plaques polaires, en particulier les opérations
20 d'usinage longues et coûteuses.

Le but de l'invention est de proposer une conception d'éléments de base et de plaques polaires uniques et de fabrication simple et peu coûteuse.

25 Résumé de l'invention

A cet effet, le premier objet principal de l'invention est une plaque bipolaire constituant la première plaque polaire d'un premier élément de base
30 d'une pile à combustible et la deuxième plaque polaire d'un deuxième élément de base adjacent au premier

élément de base de la même pile à combustible, comprenant :

5 un squelette constitué de deux plaques minces métalliques, parallèles, espacées et fixées l'une à l'autre par des plots et délimitant ainsi un étage réfrigérant ;

- un corps unique en composite conducteur constitué de deux couches réparties de part et d'autre du squelette, sauf sur le bord, et sur chaque surface 10 libre desquelles est formé au moins un canal de circulation de comburant ou de carburant ;

- un cadre en matériau thermoplastique diélectrique et constitué de deux couches placées de part et d'autre du squelette ;

15 - des trous de collecteurs étant prévus à la périphérie des plaques et du cadre constituant des collecteurs de comburant et de carburant, des canaux d'alimentation situés entre les plaques reliant chaque trou de collecteur à un canal de circulation.

20 Dans la réalisation préférentielle de la plaque bipolaire selon l'invention, les deux plaques métalliques sont percées de trous de moulage non périphériques pour permettre au composite conducteur d'être réparti de part et d'autre du squelette, lors de 25 la fabrication par moulage.

De préférence, les plaque métalliques sont en aluminium, du type 2024 Normes AIR.

Le matériau constituant le corps est, de préférence, un composite chargé au carbone.

30 Le squelette se complète avantageusement de plots percés, placés autour des collecteurs constitués

par les trous de collecteurs et placés entre les deux plaques métalliques pour contribuer à la continuité des collecteurs.

Il s'avère très avantageux d'utiliser des joints en silicone implantés sur les surfaces du cadre, autour des trous constituant les collecteurs de carburant et de comburant et à la périphérie de la membrane d'un ensemble membrane/électrodes pour assurer l'étanchéité entre deux plaques bipolaires.

Lorsque chaque plaque bipolaire a une forme carrée, le ou moins un canal de circulation de comburant ou de carburant de chaque surface de plaque bipolaire a une forme de spirale carrée.

Un deuxième objet principal de l'invention est un procédé de fabrication d'une plaque bipolaire, telle qu'elle est définie dans les paragraphes précédents.

Les étapes principales sont successivement les suivantes :

- solidarisation des plaques métalliques entre elles au moyen des plots, par collage ;
- moulage, autour du squelette ainsi constitué, du corps en composite conducteur, notamment grâce aux trous de moulage pratiqués dans les plaques métalliques ; et
- injection du cadre en matériau thermoplastique.

Simultanément à cette troisième étape, peut s'effectuer l'injection des joints en silicone sur les surfaces du cadre.

Liste des figures

- L'invention et ses différentes caractéristiques et avantages seront mieux compris à la lecture de la description suivante d'une réalisation de l'invention. Elle est accompagnée de quatre figures qui représentent respectivement :
- figure 1, en coupe, deux plaques bipolaires selon l'invention ;
 - figure 2, une autre coupe de la même plaque bipolaire selon l'invention ;
 - figure 3, en coupe cavalière, le coin de la plaque bipolaire selon l'invention ; et
 - figure 4, en vue de dessus, une plaque bipolaire selon l'invention.

Description détaillée d'une réalisation de l'invention

- Sur la figure 1, sont représentés deux ensembles membrane/électrodes 1 et deux plaques bipolaires 10. Chaque ensemble membrane/électrodes 1 est donc constitué d'une membrane 3 entourée de deux électrodes 2 sur toute sa surface, excepté à la périphérie. Chacun de ces ensembles membrane/électrodes 1 doit être placé entre deux plaques bipolaires 10.

- Chaque plaque bipolaire 10 comprend principalement un squelette autour duquel sont fixés un corps 12 en composite, dans la partie centrale, et un cadre 11 en matériau diélectrique dans la partie périphérique.

Le squelette est composé essentiellement de deux plaques 30, métalliques et de faible épaisseur, espacées l'une de l'autre de 1 à 2 mm. Elles sont avantageusement constituées d'aluminium du type 2024 Normes AIR, dit « aviation ». Elles sont fixées dans cette position au moyen de plots non représentés sur cette figure. Un espace 31 est ainsi délimité au centre de cet ensemble et est destiné à recevoir et à contenir la circulation du fluide réfrigérant, tel que de l'eau prévue pour réfrigérer chaque étage de l'empilage de la pile à combustible.

Les plaques métalliques 30 sont percées de plusieurs trous à leur périphérie pour contribuer à former des collecteurs 15 continus de comburant et de carburant et permettant également d'y passer des tirants, non représentés, qui assurent la fixation des différents étages de la pile à combustible. On constate que, au niveau de ces collecteurs 15, les deux plaques métalliques 30 définissent un deuxième espace qui est un canal d'alimentation 33, isolé du premier espace 31 au moyen d'un plot creux d'alimentation 32. Ce dernier entoure également le collecteur 15 et un orifice d'alimentation 22 en carburant ou en comburant débouchant dans le corps 20 au niveau d'un canal de circulation 21S, qui débouche lui-même sur la surface externe de l'ensemble.

Ainsi, il est facile de comprendre que chaque électrode des ensembles membrane/électrodes 1 peut être en contact avec le carburant ou le comburant, lorsque l'ensemble membrane/électrodes 1 est placé entre deux plaques bipolaires 10, comme représenté dans

la partie basse de la figure. Un joint de membrane 4 est placé dans un évidement périphérique 13 entourant le corps 20.

On constate qu'un canal d'alimentation 33 n'alimente que le canal de circulation supérieur 21S. En effet, le collecteur constitué, entre autre, par le trou de collecteur 15 représenté sur cette figure 1 ne contient que du comburant ou du carburant. De la même façon, d'autres collecteurs contiennent le combustible complémentaire à celui circulant dans le canal de circulation 21S pour alimenter les canaux inférieurs 21I. Ainsi, chaque corps pourra faire circuler dans un premier 21S de ses canaux de circulation du carburant, sur une première face, et, sur l'autre face, dans un deuxième canal de circulation 21I du comburant.

En référence à la figure 2, il n'est pas nécessaire que tous les trous de collecteur soient en communication avec l'un des deux canaux de circulation 21S et 21I par l'intermédiaire d'un canal d'alimentation 33. En conséquence, la figure 2 montre un deuxième type de trou de collecteur 16 qui n'est pas en communication fluide avec les canaux de circulation 21S et 21I. Dans ce cas, la paroi interne de chaque trou de collecteur 16 est constitué entièrement par le cadre 11. A cet effet, chaque plaque métallique 30 possède un trou de diamètre supérieur au diamètre interne du collecteur pour permettre au matériau, par exemple thermoplastique diélectrique, constituant le cadre 11 d'occuper toute la hauteur de la plaque polaire à ce niveau.

Sur cette figure 2, on peut donc constater que l'espace 31 subsiste entre les deux plaques métalliques 30 pour la circulation de l'eau contribuant à la réfrigération de la pile.

5 Afin de faciliter la fabrication du corps 12, les plaques métalliques 30 sont également percées de plusieurs trous de moulage dans la partie correspondant à celle du corps 20 pour permettre, lors du moulage du matériau constituant le corps 20, de
10 passer de part et d'autre du squelette, constitué par les deux plaques métalliques 30. Ceci permet de réaliser, en une seule opération, la formation par moulage du corps 20 autour du squelette. Cette opération s'effectue sous pression et est suivie d'une
15 polymérisation du composite ainsi formé.

On constate sur les figures 1 et 2 qu'un lamage 18 est prévu sur chacune des deux surfaces du cadre 11, à l'intérieur de celui-ci, pour permettre le positionnement et le maintien de chaque membrane 3.

20 La figure 3, de type écorché, permet de mieux comprendre, entre autres, la différence entre les deux types de trous de collecteurs. En effet, sur la partie droite de cette figure 3, se trouve un trou de collecteur 15, tel que représenté sur la figure 1. Il
25 met donc en communication le carburant ou le comburant circulant dans le collecteur, qu'il constitue avec les autres trous de collecteurs placés au-dessus et en dessous de lui, avec le canal de circulation 21I, par l'intermédiaire du canal d'alimentation 33 et des trous
30 d'alimentation 22. Dans ce cas, on distingue bien le plot creux d'alimentation 32 qui entoure, à la fois, le

trou de collecteur 11 et le trou d'alimentation 22 pour former le canal d'alimentation 33.

5 Au milieu de cette figure 3, entre les deux plaques métalliques 20, se trouve un plot 34, muni d'un trou de moulage 36. Ce dernier permet au matériau composite constituant le corps 20 de se répartir, lors de son moulage, de part et d'autre des deux plaques métalliques 20. La fonction de ce plot 34 est donc de
10 de maintenir les deux plaques métalliques distantes l'une de l'autre, de manière à définir les différents espaces, évoqués précédemment, à savoir le premier espace 31, destiné à la réfrigération de la pile par de l'eau, et les canaux d'alimentation 33. On note que les premiers espaces 31 sont en communication avec
15 l'extérieur par des sorties 37. De la sorte, l'ensemble de la pile à combustible, constituée par l'empilage de différentes étages, comprenant chacun un ensemble membrane/électrodes et deux plaques polaires, d'être baigné dans un bain d'eau pour faciliter sa
20 réfrigération par circulation libre du fluide réfrigérant, par exemple de l'eau.

Sur la partie droite de cette figure 3, on voit qu'un autre type de plots 35 est prévu pour entourer les trous de collecteur 16 de deuxième type et
25 maintenir les deux plaques métalliques 20 à la distance idoine.

Sur cette figure 3, il est facile de voir la forme périphérique rectangulaire du joint périphérique 4 et la forme circulaire des joints de
30 collecteur 5.

La figure 4 montre, en totalité, une plaque bipolaire et, plus particulièrement, la manière dont les canaux de circulation 21S et 21I sont agencés sur une surface d'une telle plaque bipolaire. Dans l'exemple représenté, quatre canaux de circulation 21S sont implantés sur une même surface d'une plaque bipolaire 10. Chacun de ces canaux de circulation 21S a une forme de spirale en carrée, dont on peut distinguer le centre 21. Chacun d'entre eux est alimenté par un des collecteurs, représentés ici leurs trous de collecteurs 15 et 16 et est déchargé par un autre de ces mêmes collecteurs. Puisqu'il existe le même nombre de canaux de circulation sur l'autre face de la plaque bipolaire, le nombre de collecteurs est donc doublé. En d'autres termes, avec quatre canaux de circulation 21 de chaque côté de la plaque bipolaire, huit collecteurs d'alimentation et huit collecteurs d'évacuation sont nécessaires. Les flèches, représentées sur cette figure 4, suggèrent donc ces alimentations et évacuations de chacun des huit canaux de circulation d'une même plaque bipolaire.

Sont également représentés en traits interrompus, les plots creux d'alimentation 32, qui entourent à la fois chacun un collecteur 15 ou 16, un orifice d'alimentation 22 et un canal d'alimentation 33. De même, sont représentés en traits interrompus tous les plots 34 maintenant fixés de façon parallèle les plaques métalliques.

Le procédé de fabrication de ce type de plaque bipolaire se fait donc par une première phase consistant à construire un squelette constitué des deux

plaques métalliques 30, de préférence en aluminium, et des plots 32, 34 et 35 par collage à froid.

Le moulage du corps 20 en matériau composite conducteur est alors effectué sous pression, la matière pénétrant dans les trous de moulage 36 au milieu des plaques métalliques 30.

Une polymérisation termine la fabrication du corps 1.

Le cadre est obtenu par injection de matériau thermoplastique diélectrique. Simultanément à cette injection, à lieu également une injection des joints de collecteur 5, périphériques 4 et d'alimentation 32 en silicone.

15 Avantages de l'invention

Cette structure de plaque bipolaire est particulièrement légère, puisqu'elle met en œuvre de l'aluminium et du plastique.

20 La fabrication est relativement simple et les usinages très peu nombreux.

REVENDICATIONS

1. Plaque bipolaire constituant la première plaque polaire d'un élément de base d'une pile à combustible et la deuxième plaque polaire d'un deuxième élément de base adjacent au premier élément de base de la même pile à combustible, comprenant :

- un squelette constitué de deux plaques métalliques (30) parallèles, espacées et fixées l'une à l'autre par des plots (32, 34, 35) et délimitant ainsi un premier espace (31) pour permettre une circulation de réfrigérant ;

- un corps (20) unique, en matériau composite conducteur constitué de deux couches se répartissant de part et d'autre du squelette, sauf sur le bord, et sur chaque surface libre duquel est formé au moins un canal de circulation (21S, 21I) de carburant ou de comburant ;

- un cadre (11) en matériau thermoplastique diélectrique placé de part et d'autre du squelette et autour du corps (20) ;

des trous de collecteurs (15, 16) étant prévus à la périphérie des plaques métalliques (30) et du cadre (11) pour constituer des collecteurs de carburant et de comburant, des canaux d'alimentation (33), situés entre les plaques, reliant ces trous de collecteurs (15, 16) aux canaux de circulation (21S, 21I).

2. Plaque bipolaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux plaques métalliques (30) sont percées de trous de moulage non périphériques pour permettre au composite conducteur constituant le

corps (20) d'être réparti de part du squelette, lors de la fabrication du corps par moulage.

3. Plaque bipolaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que les plaques métalliques (30) sont en aluminium du type 2024 Normes AIR, dit « aviation ».

4. Plaque bipolaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le corps (20) est en composite chargé au carbone.

10 5. Plaque bipolaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le squelette comprend des plots percés (35), placés autour des collecteurs constitués par les trous de collecteur (16) et placés entre les deux plaques métalliques (30) pour contribuer
15 à la continuité des collecteurs de comburant et de carburant.

6. Plaque bipolaire selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il comprend des joints en silicone (4, 5) implantés sur les surfaces du cadre
20 (11) autour des collecteurs de carburant et de comburant et à la périphérie de la membrane (3) d'un ensemble membrane/électrodes (1) pour assurer l'étanchéité entre deux plaques bipolaires.

7. Plaque bipolaire selon la revendication 1, la forme de la plaque bipolaire étant carrée, caractérisée en ce que le au moins un canal de circulation (21S, 21I) de chaque surface du corps (20) a une forme en spirale carrée.

8. Procédé de fabrication d'une plaque
30 bipolaire selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

solidarisation entre elles des deux plaques métalliques (30), au moyen des plots (32, 34, 35), par collage ;

5 - moulage, autour du squelette, du corps (20) en composite conducteur, notamment grâce aux trous de moulage (36) pratiqués dans les plaques métalliques (30) ;

 - injection du cadre (11) en matériau thermoplastique diélectrique.

10 9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, d'une plaque bipolaire selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste, simultanément à la troisième étape d'injection du cadre (11), à injecter les joints en silicone (4, 5) sur la
15 surface de ce cadre (11).

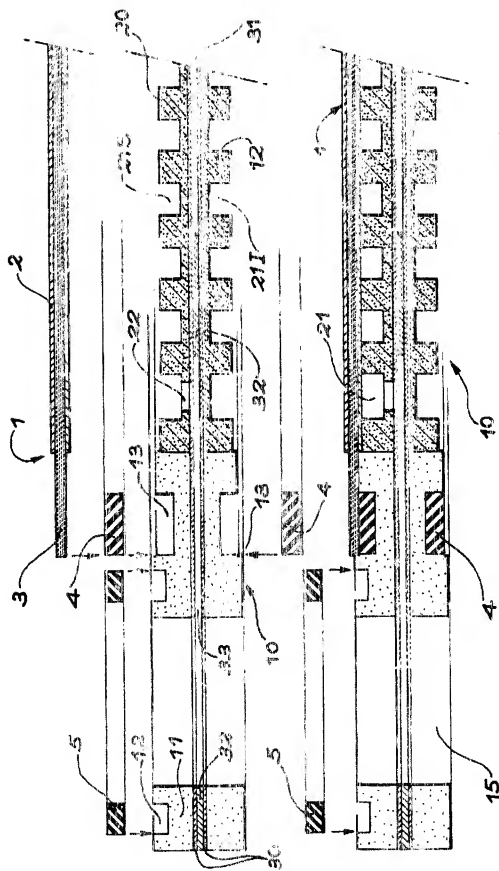


FIG. 1

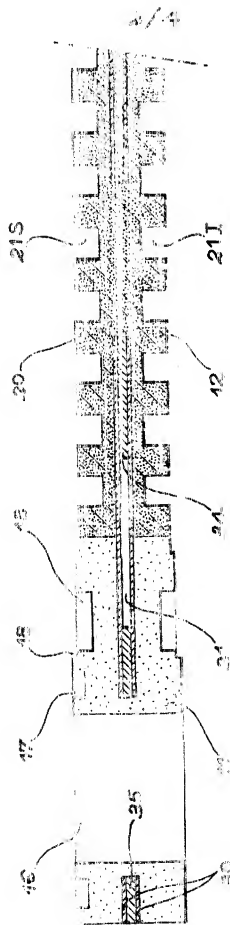


FIG. 2

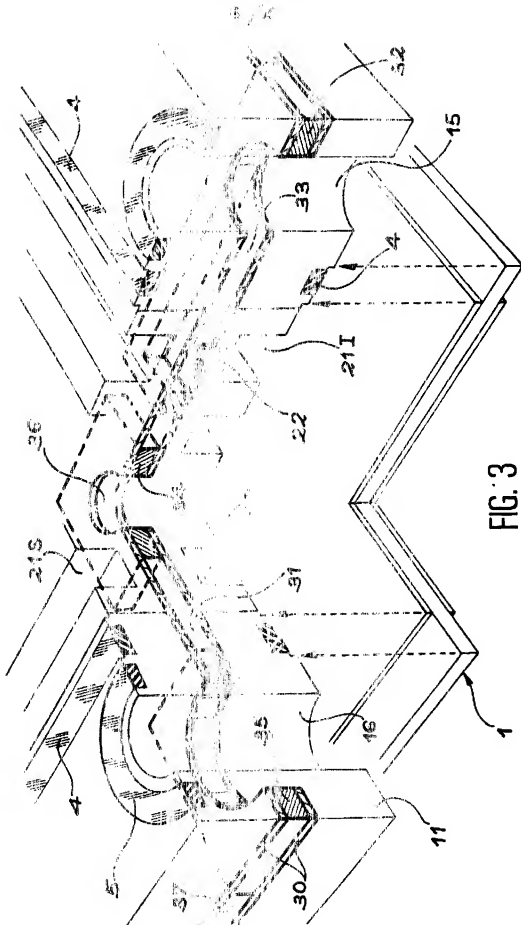
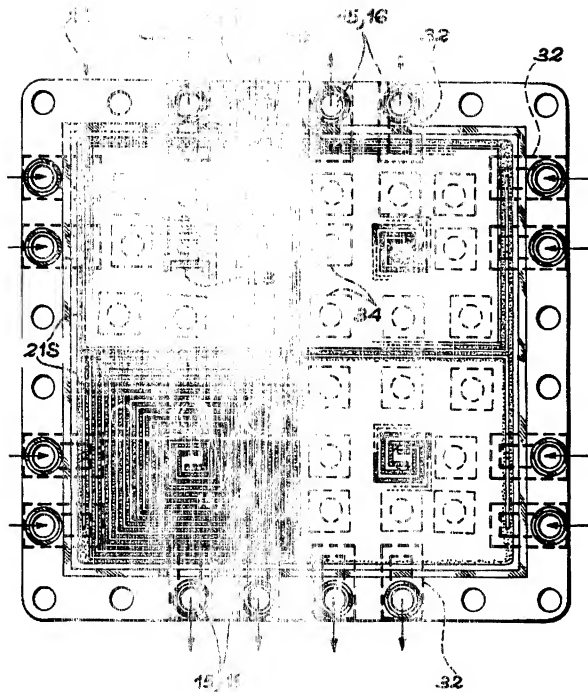


FIG. 3




REPERE NATIONAL D'INVENTION
PARTE A - FRANCE

 pour les brevets d'invention
 déposés en France pour et au profit de la recherche

2810795

N° d'enregistrement
nationalFA 590797
FR 0008250

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME ANTÉRIEURS		Revue de la nouveauté	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Classe de documents (selon la nomenclature internationale)		
A	DE 33 07 094 A (1996-01-01) 29 décembre 1995 (1995-12-29) * page 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2		